(昭和56年10月19日受理)

直接アゾ染料とスチルベン系ケイ光増白剤の水溶液および綿布上での光退色相互作用^{*1}

熊本女子大学生生活科学部 矢上一夫
熊本大学工学部 山田仁穂・正泉寺秀人

PHOTOFADING INTERACTION BETWEEN FLUORESCENT BRIGHTENING AGENT OF A STILBENE TYPE AND DIRECT AZO DYE IN THE AQUEOUS SOLUTION AND ON COTTON^{*1}

By Kazuo Yagami^{*2}, Kimiho Yamada^{*3} and Hideto Shosenji^{*3}

^{*2} (Department of Science of Living Environment, Faculty of Science of Living, Kumamoto Women's University; Mizuarai, Kengun-machi, Kumamoto City 862 Japan)

^{*3} (Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Kumamoto University; Kurokami, Kumamoto City 860 Japan)

A fluorescent brightening agent of a stilbene type C. I. FBA 24 (F_{BN}) was found to enhance the fading rate of a blue direct azo dye C. I. (DB15) in aqueous solution, on the irradiation with a high pressure mercury lamp. On the other hand, DB15 depressed the fading of F_{BN} . Fading of both DB15 and F_{BN} was depressed in aqueous solution by the irradiation using a low mercury lamp. Similar effect was also observed in the measurement on cotton fabric, on the irradiation with a high pressure mercury lamp, whereas F_{BN} depressed the fading of the dye on the irradiation with a low pressure mercury lamp. These effects were found in the concentration range of the dye bath of F_{BN} higher than 1×10^{-5} mol/l. The dye accelerated the fading of F_{BN} at the early stage of the reaction when exposed to a low pressure mercury lamp, a high pressure mercury lamp or a xenon lamp.

(Received October 19, 1981)

1. 緒 言

色素混合系で色素の光退色が増感される現象はCatalytic fadingとして染色工業上重要な問題とされている¹⁻⁶⁾。我々はこれまでアゾ系色素^{4,5)}、トリフェニルメタン系色素⁶⁾、アントラキノン系色素⁷⁾の光退色をスチルベン系あるいはピラゾリン系ケイ光増白剤が促進する事実を認め、その原因として三重項エネルギー移動および一重項酸素の寄与を指摘した。本研究ではスチルベン系ケイ光増白剤と直接アゾ染料の光退色相互作用を水溶液でくわしく調べるとともに、実際問題として綿布上での光反

応について検討した。

2. 実 験

2.1 化合物

色素としてとりあげたベンジジン系直接アゾ染料Direct Sky Blue 5B (C. I. Direct Blue 15, 以下DB15と略記する)およびケイ光増白剤としてとりあげた直接染料

DB 15

F_{BN}

^{*1} この報文を「色素の光退色におよぼすケイ光体の影響(第5報), The effects of fluorescent substances on the photofading of colors (Part 5)」とする。

型スチルベン系ケイ光増白剤Mikephor BN(C. I. FBA 24, 以下 F_{BN} と略記する)は、それぞれCiba-Geigy社および三井東圧化学工業(株)製品をRobinson-Mills法もしくはエタノールからの再結晶により精製し、薄層クロマトグラフィで一点スポットを与えることを確認した。DB15の純度はチタン分析法により96.4%である。

2.2 染色

未さらし木綿ブロード(タテ, ヨコ糸ともに40/1)を常法によりノリ抜き、精練、漂白し、さらに30%ピリジン水溶液で60℃, 20分処理した後、水洗、乾燥した。この綿布を色素の $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-4}$ mol/l 濃度溶液を用いて浴比1:100, 90℃, 60分で染色した。染色には中央理化学研究所製U-12型水平振とう式染色機(ストローク4cm, 120spm)を使用した。ケイ光増白剤は $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ mol/l 濃度溶液を用いて浴比1:100, 40℃, 20分で同様に増白処理した。ついでこれらの染布の表面を簡単に蒸留水にて洗浄し一昼夜自然乾燥したのち相対湿度65%のデシケーター中に保存した。

2.3 光退色実験

2.3.1 水溶液

色素は 1×10^{-5} mol/l, ケイ光増白剤は $1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-5}$ mol/l 濃度にて空気飽和条件下30℃でメリーゴーラウンド方式で光照射した。光源としては6W低圧水銀灯あるいはパイレックスフィルターを備えた100W高圧水銀灯を用いた。前者は主として253nm光を、また後者は300nmより長波長の光を発する。試料溶液は日立自記分光光度計EPS-IIU型で紫外・可視吸収スペクトルを測定し、これにG-3型ケイ光分光付属装置をとりつけてケイ光スペクトルを測定した。

2.3.2 染布

染布は17~27℃にて水溶液の場合と同様に光照射した。さらに染布の場合は1.5kWキセノンランプとパイレックスフィルターを備えた東洋理化学工業(株)製フェードメーターを用いて、温度 $63 \pm 3^\circ\text{C}$, 相対湿度 $65 \pm 5\%$ で全波長照射した。照射試料は積分球付属装置を備えた島津UV-200自記分光光度計を用いて反射スペクトルを測定し、島津デジタル分光ケイ光光度計DF-510型に固体試料ホルダーをとりつけ励起波長365nm, ケイ光波長435nmでケイ光強度を測定した。

3. 結果と考察

3.1 水溶液

色素およびケイ光増白剤の水溶液での紫外・可視吸収スペクトルを図1に示す。図1にはケイ光増白剤のケイ光スペクトルもあわせて示す。色素・ケイ光増白剤混合系の吸収スペクトルは成分の単なる重ね合わせとして理

Fig. 1. Absorption spectra of DB15 (1) and F_{BN} (2), and the fluorescence spectrum of F_{BN} (3) in aqueous solutions. Concentration: 10^{-5} mol/l. The fluorescence spectrum gives relative intensity.

解できた。光照射により色素の可視部吸収帯は単調に減少し、代って270nmにシス体の吸収が現われる。

ケイ光増白剤の光照射による変化をみる目的でケイ光強度の時間変化を調べ、その初期値との比を図2にプロットした。高圧水銀灯の場合、初期にトランス体からシス体への急速な光異性化⁸⁾が起り、これに比較的遅い二次的光分解反応がつづく。色素を添加すると、シス体への異性化は36%程度抑えられる。これは色素の光吸収により照射光の波長分布が変化するためと理解される。図2において、ケイ光増白剤の二次的光分解反応に色素はさして影響しないことがわかる。一方低圧水銀灯照射の場合は色素によりケイ光増白剤の二次的分解反応が多少抑えられる。すでに報告したように、 F_{BN} に似た構造のスチルベン系ケイ光増白剤C. I. FBA 90 (Mikephor BS)と青色アゾ色素混合系でも類似的傾向が認められる⁴⁾。

つづいて色素の退色に及ぼす F_{BN} の効果を調べた。色素の可視部吸収極大での吸光度の減衰から退色速度定数

Fig. 2. Fading of fluorescence of F_{BN} in aqueous solution. Concentration: 10^{-5} mol/l. Light source: (A) low pressure Hg lamp; (B) High pressure Hg lamp equipped with a Pyrex filter.

Fig. 3. The effect of F_{BN} on the fading of rate constant of DB15 in aqueous solution. Concentration of DB15: 10^{-5} mol/l. A and B indicate the same light source as in Fig. 2.

を求め、その反応初期値をケイ光増白剤の濃度に対してプロットすると図3が得られる。すでに我々はスチルベン系ケイ光増白剤Mikephor BSおよびピラゾリン系ケイ光増白剤C.I.FBA 54 (Tinopal WG)が300~400nm光照射にて青色アゾ色素の水溶液での光退色を著しく促進する事実を報告した⁴⁾。今回の F_{BN} -DB15混合系に高圧水銀灯照射した場合も、ケイ光増白剤による色素の退色促進がみられる。我々はこれまでピラゾリン系ケイ光増白剤と種々の色素の光退色相互作用を検討して、退色促進の原因が溶媒により異なることを明らかにした^{6~7)}。すなわち水あるいはメタノールなど一重項酸素の寿命の短い溶媒中では三重項エネルギー移動が、アセトニトリルのように一重項酸素の寿命の長い溶媒中では一重項酸素が光退色相互作用の原因と考えられる。今回の F_{BN} の場合も水溶液での反応を問題としているので三重項エネルギー移動が主要な寄与をなすものと推定される。図2にてケイ光増白剤の濃度とともに退色促進の度合いは増すが、高濃度側では増加は頭打ちとなる。これは F_{BN} 濃度が 2×10^{-6} mol/lのときすでに高圧水銀灯の主輝線波長366 nm付近で溶液の透過率が約10%となり、濃度を増しても吸収光量は一定値に近づくためである。低圧水銀灯照射下では色素は単独で退色速度が大きい、ケイ光増白剤を添加すると退色は抑制される。これはケイ光増白剤の紫外線しゃへい効果によるものと考えられるが、抑制の度合いは 1×10^{-6} mol/l以上で一定となることから、ケイ光増白剤は色素に一部退色促進効果も及ぼしていると推定される。

3.2 木綿染色

木綿染色布の反射スペクトルを図4に示す。色素は620 nmに吸収極大を示す。種々の染浴濃度で染色した綿布の620 nmでの反射率 R をKubelka-Munkの式⁸⁾

Fig. 4. Reflection spectra of cotton treated with DB15 and F_{BN} . Concentration of DB15 and F_{BN} in the dye bath are both 10^{-5} mol/l.

$$f = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

に適用したところ 5×10^{-4} mol/l以下で染浴濃度と f との間に直線関係が成立した。よって以後の実験では色素の染浴濃度を 5×10^{-5} mol/lに統一した。一方ケイ光増白剤は図4にて360 nmに反射極大を示している。励起波長315 nm、ケイ光波長435 nmにてケイ光強度を測定すると、 F_{BN} 染浴濃度との間に相関関係が認められ、とくに 4×10^{-6} mol/l以下ではケイ光強度は染浴濃度に比例して増加した。

高圧および低圧水銀灯照射下での色素の退色曲線を図5に示す。高圧水銀灯照射下ではケイ光増白剤は色素の退色を初段階で促進する。GilesとRahmanはセロファンフィルムでケイ光増白剤C.I.FBA 15, 17あるいは18がアゾ色素C.I.Direct Red 2あるいは23の耐光性を低下させることを認めた¹⁾。またAchwalとRahmanはケイ光増白剤Tinopal BVとLumisol BBがバット染料C.I.Vat Orange 2とC.I.Vat Yellow 2の退色を綿布上で促進すると報告している²⁾。今回の綿布でも類似の結果が得られた。前述のようにケイ光増白剤は水溶液で色素の退色を促進し、その原因として三重項エネルギー移動が推定される。一方RemboldとKramerはエチルセルロースフィルムでアントラキノン色素とアゾ色素の光退色相互作用を調べ、一重項酸素の役割を指摘した³⁾。我々もセルロースアセテートフィルム上でのピラゾリン系ケイ光増白剤とアントラキノン系色素の光退色相互作用について一重項酸素の寄与を推定した⁷⁾。今回の綿布上の光反応における相互作用の原因解明は今後の課題である。図5にて照射時間約6時間以後はケイ光増白剤処

Fig. 5. Fading curve of DB15 on cotton in the presence of F_{BN} .
Dye bath concentration: 5×10^{-5} mol/l (DB15), 10^{-3} mol/l (F_{BN}). f is given by eq. (1); f_0 is the initial value of f ; lamp A and B: cf. Fig. 2.

理布の方が未処理布より色素の退色はやや遅い。後述のケイ光強度の測定から、照射6時間でケイ光増白剤は70%変化していると推定されるので、色素の退色抑制はケイ光増白剤の退色生成物が関係している可能性が大きい。低圧水銀灯照射の場合は色素はケイ光増白剤により退色が抑制される。これは水溶液と同様ケイ光増白剤の紫外線しゃへい効果が原因と考えられる。

退色曲線から色素の初期退色速度定数を求め、ケイ光増白剤の染浴濃度に対してプロットすると図6が得られる。明らかに約 10^{-5} mol/l 以上で F_{BN} の染浴濃度とともに高圧および低圧水銀灯照射下での退色促進および抑制の度合いがそれぞれ増大し、いずれも図3の水溶液の結果と似た傾向が認められる。図6にはキセノン灯照射の結果も示す。この場合もケイ光増白剤は色素の退色を促進するが、その程度は高圧水銀灯の場合よりやや小さい。キセノン灯では高圧水銀灯の波長域のみならず、短波長側の波長分布も作用して、低圧水銀灯でみられるケイ光増白剤による抑制効果が加わるためである。

表1にケイ光増白剤のケイ光強度の減少率を示す。各光源を通じて、反応初期においては色素はケイ光増白剤の退色を促進している。ただしこの効果がケイ光増白剤のトランス-シス異性化に関係するか、あるいは二次的光分解反応に関係するか不明である。照射が20時間をこえると逆に色素がケイ光増白剤の退色を抑制する。その度合いは低圧水銀灯において著しいが、長時間照射の際は試料染布の水分変化その他の要因が反応に影響すると

Fig. 6. Plots of the fading rate constants of DB15 on cotton against the logarithm of dye bath concentration of F_{BN} . [F_{BN}] is given by in mol/l; dye bath concentration of DB15: 5×10^{-5} mol/l. A and B indicate the same light sources as in Fig. 2; C: Xe lamp equipped with a Pyrex filter.

Table 1 Photo-decay of fluorescence of F_{BN} on cotton^a

Additive	Time (h)	x_A	x_B	x_C
None	2	46	21	73
None	25	91	89	98
DB15	2	50	30	78
DB15	25	85	90	97

x_A , x_B and x_C denote the percent decay of the intensity of fluorescence caused by the irradiation with the lamp A, B and C, respectively; cf. Fig. 2 and 6.

^a Dye bath concentration: 1×10^{-5} mol/l (F_{BN}), 5×10^{-5} mol/l (DB15).

推定され、なお検討を必要とする。

付記：本研究の一部は第23回染色化学討論会(昭和56年6月、東京)にて発表した。本研究に当り実験に協力された内田光則、坂口さゆり、丹波眞澄、野口尚子の諸氏に感謝の意を表する。

文 献

- 1) C. H. Giles, S. M. K. Rahman, *J. Soc. Dyers Colour.*, **76**, 681 (1960).
- 2) W. B. Achwal, R. B. Chavan, *Indian J. Technol.*, **8**, 15 (1970).
- 3) M. W. Rembold, H. E. A. Kramer, *J. Soc. Dyers Colour.*, **94**, 12 (1978).
- 4) 山田仁穂, 正泉寺秀人, 内田光則, 五十嵐 博, 日化, 1974, 563.

- 5) 正泉寺秀人, 五十嵐 博, 山田仁穂, 日化, 1978, *Pigments*, **2**, 21 (1981).
271.
- 6) K. Yamada, H. Shosenji, Y. Nakano, M. Uemura, S. Uto, M. Fukushima, *Dyes and* 7) W. T. Weller, *J. Soc. Dyers Colour.*, **95**, 187 (1979).
- 8) 福田 保, 染色工業, **12**, 461 (1964).
-